

Record 1

009992967

WPI Accession No: 94-260678/199432

XRAM Accession No: C94-119293 XRPX Accession No: N94-205547

Thermoplastic resin compsns of improved flexibility and resilience for golf balls - comprises thermoplastic ester or amide elastomers, ethylene copolymer ionomer and epoxy contg cpd

Patent Assignee: MITSUI DU PONT POLYCHEMICAL KK (DUPO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

JP06192512 A 19940712 92JP-0344979 A 19921225 C08L-023/26
199432 B

Priority Applications (No Kind Date): 92JP-0344979 A 19921225

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
JP06192512	A		8				

Abstract (Basic): JP 6192512 A

Composition comprises (A) 20-90 pts. wt. of thermoplastic polyester or thermoplastic polyamide elastomers, (B) 10-80 pts. wt. of an ethylene copolymer ionomer and (C) 1-20 pts. wt. of an epoxy-contg. cpd. (against 100 pts. wt. of the sum of (A) + (B)). Not less than 10 wt.% of (B) the ethylene copolymer ionomer is a saponified ethylene/(meth)acrylate copolymer having e.g. a (meth)acrylate content of 15-45 wt.% and a saponification deg of 5-40 mole%.

USE/ADVANTAGE - Thermoplastic resin compsns show improved flexibility and resilience elasticity and can be used to produce centre or core for two-piece or three-piece golf balls, covers for golf balls, etc.

In an example, 46 pts of thermoplastic ester elastomer (Hitrel 8122), 26.5 pts. of 60 mole% Na neutralised ethylene/methacrylate copolymer, 3.0 pts. of 20 mole% ethylene/methyl acrylate copolymer, 3 pts. of ethylene/acrylic acid copolymer, 10.5 parts of Zn oxide and 4.0 parts of Ti oxide were melt-blended at 200 deg C to give a compsn. which showed MFR of 2.7 g/10 min., 1.13 of specific gravity, 42 of hardness (Shore D), 50 MPa of flexural rigidity and 72% of resilience.

Dwg.0/0

Title Terms: THERMOPLASTIC; RESIN; COMPOSITION; IMPROVE;
FLEXIBLE; RESILIENT; GOLF; BALL; COMPRISE; THERMOPLASTIC;
ESTER; AMIDE; ELASTOMER; ETHYLENE; COPOLYMER; IONOMER;
EPOXY; CONTAIN; COMPOUND

Derwent Class: A17; A23; A86; P36

International Patent Class (Main): C08L-023/26

International Patent Class (Additional): A63B-037/00;

C08K-005/15; C08L-067/02; C08L-077/00; C08L-023-26; C08L-063-00

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A05-E01A2; A05-F01B2; A07-A04D; A07-A04E;
A08-M; A10-E09; A10-E21B; A12-F01B
Polymer Indexing (PS):

<01>

001 017; P0839-R F41 D01 D63; H0317; H0135 H0124; S9999 S1387
002 017; P0635-R F70 D01; H0317; H0135 H0124; S9999 S1387
003 017; ND01; ND04; K9745-R; K9687 K9676; K9698 K9676;
K9483-R; K9712 K9676; B9999 B4842 B4831 B4740; B9999 B3792 B3747;
B9999 B3601 B3554; N9999 N6439; N9999 N6177-R; B9999 B4035 B3930
B3838 B3747; B9999 B4024 B3963 B3930 B3838 B3747
004 017; R01520 D00 F20 Zn 2B Tr O- 6A; R01966 D00 F20 Ti 4B
Tr O- 6A; A999 A102 A077; A999 A088 A077

<02>

001 017; H0022 H0011; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12
D10 D51 D53 D58 D82; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51
D53 D58 D63 F41 G0384-R; S9999 S1387; M9999 M2313; P0588; P1150 ;
P0088

002 017; H0022 H0011; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12
D10 D51 D53 D58 D82; R00446 G0282 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10
D51 D53 D58 D60 D83 F36 F35; S9999 S1387; P1150 ; P0088 ; P0168

003 017; ND01; ND04; K9745-R; K9687 K9676; K9698 K9676;
K9483-R; K9712 K9676; B9999 B4842 B4831 B4740; B9999 B3792 B3747;
B9999 B3601 B3554; N9999 N6439; N9999 N6177-R; B9999 B4035 B3930
B3838 B3747; B9999 B4024 B3963 B3930 B3838 B3747

004 017; R01520 D00 F20 Zn 2B Tr O- 6A; R01966 D00 F20 Ti 4B
Tr O- 6A; A999 A102 A077; A999 A088 A077

<03>

001 017; H0022 H0011; R00326 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12
D10 D51 D53 D58 D82; G0384-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51
D53 D58 D63 F41; S9999 S1387; M9999 M2415; M9999 M2379-R; P0588;
P1150 ; P0088

002 017; ND01; ND04; K9745-R; K9687 K9676; K9698 K9676;
K9483-R; K9712 K9676; B9999 B4842 B4831 B4740; B9999 B3792 B3747;
B9999 B3601 B3554; N9999 N6439; N9999 N6177-R; B9999 B4035 B3930
B3838 B3747; B9999 B4024 B3963 B3930 B3838 B3747

003 017; Na 1A; H0157

004 017; R01520 D00 F20 Zn 2B Tr O- 6A; R01966 D00 F20 Ti 4B
Tr O- 6A; A999 A102 A077; A999 A088 A077

Derwent Registry Numbers: 1520-U; 1966-U

Basic Derwent Week: 199432

特開平6-192512

(43)公開日 平成6年(1994)7月12日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D P	7107-4 J		
A 6 3 B 37/00		L 7012-2 C		
C 0 8 K 5/15	K A W	7242-4 J		
C 0 8 L 67/02	L N Z	8933-4 J		
77/00	L Q R	9286-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 8(全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-344979

(22)出願日 平成4年(1992)12月25日

(71)出願人 000174862

三井・デュボンポリケミカル株式会社
東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

(72)発明者 岩瀬 慶幸

千葉県市原市有秋台西2-5

(72)発明者 藤田 済生

千葉県市原市青葉台4-26-13

(72)発明者 平沢 栄作

千葉県市原市加茂543-4

(74)代理人 弁理士 鈴木 郁男

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 ゴルフボール材料として好適な、柔軟にして反撓弾性の優れた樹脂組成物を提供する。

【構成】 熱可塑性ポリエステルエラストマー及び熱可塑性ポリアミドエラストマーから選ばれる熱可塑性エラストマー(A)20~90重量部、エチレン共重合体アイオノマー(B)10~80重量部及びエポキシ基含有化合物(C)1~20重量部((A)+(B)の合計100重量部に対し)からなり且つ前記エチレン共重合体アイオノマー(B)の少なくとも10重量%以上は、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体のけん化物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、及び該組成物からなることを特徴とするゴルフボール。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステルエラストマー及び熱可塑性ポリアミドエラストマーから選ばれる熱可塑性エラストマー (A) 20～90重量部、

エチレン共重合体アイオノマー (B) 10～80重量部及びエポキシ基含有化合物 (C) 1～20重量部

((A)+(B)の合計100重量部に對し) からなり且つ前記エチレン共重合体アイオノマー (B) の少なくとも10重量%以上は、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体のけん化物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体のけん化物が、(メタ)アクリル酸エステルの含有量が15～45重量%のエチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体を、けん化度が5乃至40モル%となるようにけん化したものである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体のけん化物が、230℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.01～20g/10分のものである請求項1記載の組成物。

【請求項4】 エチレン共重合体アイオノマー (B) の10～50重量%がエチレン・(メタ)アクリル酸共重合体のけん化物であり、残りがエチレンと不飽和カルボン酸のランダム共重合体、あるいはエチレン、不飽和カルボン酸及び他の共重合可能な単量体のランダム共重合体のアイオノマーである請求項1記載の組成物。

【請求項5】 センター、このセンター上に巻き付けられた弾性体の巻き糸及びその上のカバーからなるスリーブゴルフボールにおいて、センターが請求項1記載の組成物からなることを特徴とするゴルフボール。

【請求項6】 コアとその上のカバーとから成るツーピースボールにおいて、コアが請求項1記載の組成物からなることを特徴とするツーピースボール。

【請求項7】 請求項1記載の組成物からなることを特徴とするワンピースボール。

【請求項8】 カバーが請求項1記載の組成物からなることを特徴とするゴルフボール。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、柔軟性、反発弾性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、ゴルフボールのカバー材及びコア材として、あるいはワンピースボール材料として好適な熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ゴルフボールの製造は従来、コア材としてポリブタジエンのような熱硬化型ゴムが使用されているため、煩雑でコストがかかるという難点があった。このような難点を改善するため、ポリアミド系もしくはポ

リエステル系の熱可塑性エラストマーと、エチレン系アイオノマーと、エポキシ基含有化合物とからなるゴルフボール材料として好適な熱可塑性樹脂組成物がWO92/12206において提案されている。このような組成物は、反発弾性及び耐久性に優れ、熱可塑性であるが故に、射出成形によって効率良くゴルフボールコアやワンピースボールが製造できる点に魅力がある。該公報における典型的な配合組成は、主要成分として熱可塑性エラストマーと硬質アイオノマーを用いるものである。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】一般にゴルフボールの打球感やボールコントロールの向上のために柔軟な材料が好まれるが、上記した典型的な配合処方では柔軟化するには、熱可塑性エラストマーの使用割合を増やす必要があり、ボールが高価なものとなってくる。柔軟化を図る別法として、硬質アイオノマーの一部又は全部を、柔軟なエチレン・(メタ)アクリル酸・(メタ)アクリル酸エステル共重合体のアイオノマーで置き換える方法が考えられるが、柔軟性を重視すると反発弾性の少なからざる低下を招き、商品価値の高いゴルフボールを製造することができなかった。

【0004】そこで本発明者らは、熱可塑性エラストマーを多量に使用することなく、柔軟でしかも反発弾性の優れた樹脂組成物を得るべく検討を行った。その結果、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体のけん化物を一配合成分として使用するときには所望の効果を達成することができ、しかもゴルフボールとしての打撃試験においても反発弾性や初速度の面から優れた性能を有していることを見出すに至った。従って本発明の目的は、ゴルフボール材料として好適な、柔軟にして反発弾性の優れた樹脂組成物を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、熱可塑性ポリエステルエラストマー及び熱可塑性ポリアミドエラストマーから選ばれる熱可塑性エラストマー (A) 20～90重量部、エチレン共重合体アイオノマー (B) 10～80重量部及びエポキシ基含有化合物 (C) 1～20重量部 ((A)+(B)の合計100重量部に對し) からなり、前記エチレン共重合体アイオノマー (B) の少なくとも10重量%以上は、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体のけん化物であることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0006】

【作用】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性エラストマー、エチレン共重合体アイオノマー及びエポキシ基含有化合物から成るが、エチレン共重合体アイオノマーの少なくとも一部として、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体のけん化物を用いることが顕著な特徴である。

【0007】エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共

重合体をケン化すると、該共重合体中の(メタ)アクリル酸エステル単位の少なくとも一部がケン化されて(メタ)アクリル酸塩単位に転化される。かくして、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体のケン化物は、組成的には、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の中和物やエチレン・(メタ)アクリル酸エステル・(メタ)アクリル酸共重合体の中和物と同じ物であるというのが従来の考えである。

【0008】しかしながら、前記公開公報にみられる熱可塑性エラストマー、エチレン共重合体アイオノマー及びエポキシ基含有化合物から成る組成物において、組成物を柔軟なものとする、反発弾性がかなり大幅に低下するという欠点がみられるが、本発明に従い、エチレン共重合体アイオノマーの少なくとも一部として、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体を使用すると、組成物の反発弾性を低下させることなく、組成物に柔軟性を付与することができる。

【0009】本明細書の比較例及び実施例を参照されたい。熱可塑性エラストマー、エチレン共重合体エラストマー及びエポキシ化合物から成る公知の組成物(比較例1)は、71%という優れた反発弾性を示すものの、曲げ剛性が76MPaと高く、柔軟性に欠けるのが難点である。この組成物に柔軟性を付与するために、エチレン共重合体アイオノマーの一部をエチレン・(メタ)アクリル酸エステル(メタ)アクリル酸共重合体アイオノマーに置換えると(比較例2)、曲げ剛性率を50MPaと低下させ、柔軟性を付与することができるが、この柔軟化に伴って反発弾性が61%と大きく低下することが難点である。

【0010】これに対して、本発明に従い、エチレン共重合体アイオノマーの一部として、エチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体のケン化物を使用すると(実施例1及び2)、反発弾性を72%と高いレベルに維持しながら曲げ剛性率を50及び46MPaと低下させて、満足すべき柔軟性を付与することができる。

【0011】かくして、本発明によれば、ゴルフボールの打球感の改善やボールコントロールの向上の上で望ましい柔軟性を組成物に付与しながらボール初速度の上で重要な反発弾性を高いレベルに維持することが可能となる。

【0012】本発明において、前記組成物におけるエチレン共重合体アイオノマーの一部としてエチレン・(メタ)アクリル酸エステル共重合体ケン化物を用いることにより、前述した改良がなされるという事実は、多くの実験の結果現象として見出されたものであり、その理由は未だ明らかではない。しかしながら、本発明者等はその理由を次のように考えている。即ち、エチレンと(メタ)アクリル酸との共重合、並びにエチレンと(メタ)アクリル酸エステルとの共重合では、当然のことながら、両者の単量体相対反応性比(monomer reactivity r

atios)に相違がある。かくして、最終共重合体(中和後或いはケン化後)における単位組成比が同じであっても、共重合体中における(メタ)アクリル酸単位の分布には両者の間でかなりの相違があるものと推定される。本発明では、この共重合体ケン化物における酸単位の分布が前記の改善に役立っているものであろう。

【0013】

【発明の好適態様】

〔熱可塑性エラストマー〕本発明で用いられる熱可塑性エラストマー(A)は、熱可塑性ポリエステルエラストマー又は熱可塑性ポリアミドエラストマーである。

【0014】熱可塑性ポリエステルエラストマーは、ハードセグメントとして芳香族ポリエステルと、ソフトセグメントとしてポリオキシアルキレングリコールとを重合単位として有するポリエステルエーテルエラストマー、あるいはハードセグメントとして芳香族ポリエステルと、ソフトセグメントとして脂肪族ポリエステルとを有するポリエステルエステルエラストマーを例示することができる。前者の例において、芳香族ポリエステル重合単位は、芳香族ジカルボン酸成分と分子量250以下の脂肪族又は脂環族のジオール成分とから誘導されるものであり、代表的なものはポリエチレンテレフタレート及びポリテトラメチレンテレフタレートである。またポリオキシアルキレングリコールの重合単位は、炭素数2~6程度のグリコールから誘導される分子量400~6000のものであって、代表的なものはポリオキシエチレングリコール及びポリオキシテトラメチレングリコールである。ポリエステルエーテルエラストマー中に含まれるエーテルとエステルの比率(モル比)は、10~90対90~10、好ましくは20~80対80~20である。そしてそのショアD硬度が70以下、好ましくは30~50である。

【0015】またポリエステルエラストマーとしては、前記ポリエステルエーテルエラストマーのポリオキシアルキレングリコール単位を、脂肪族ポリエステル単位、例えばポリテトラメチレンアジペート、ポリテトラメチレンセバケートの如き単位に変えた以外は同様のものが使用できる。

【0016】ポリアミドエラストマーとしては、ハードセグメントとしてナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、芳香族ポリアミドなどのポリアミド成分を有し、ソフトセグメントとしてポリオキシテトラメチレングリコール、ポリオキシアロピレングリコールのようなポリオキシアルキレングリコールあるいは脂肪酸ポリエステルなどの成分を有するブロック共重合体を使用できる。

【0017】ハードセグメントであるポリアミド成分単位は、平均分子量が300~15,000のものが好適であり、またソフトセグメントとしては分子量400~6000のものが好適である。またポリアミドエラストマーとしては、固有粘度が0.8~2.05程度のもの

5

が適しており、エーテル（又はエステル）とアミドの比率（セル比）は10～90対90～10、好ましくは20～80対80～20であり、そのショアD硬度は60以下、好ましくは30～50である。

【0018】「エチレン共重合体アイオノマー」本発明で用いられるエチレン共重合体アイオノマー（B）として、その少なくとも10重量%以上、好ましくは10～50重量%を、エチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体のけん化物を用いる。けん化物の原料に用いるエチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体は、エチレンと（メタ）アクリル酸エステルのランダム共重合体であって、その（メタ）アクリル酸エステルの重合割合は、通常15～45重量%、好ましくは20～40重量%である。この重合割合が少ない共重合体を用いると、柔軟性改善効果が小さく、またその重合割合が大きくなりすぎると柔軟性は改善されるが、反発弾性が低下する傾向となる。

【0019】上記共重合体における（メタ）アクリル酸エステルは、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを意味し、具体的にはアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどを例示することができる。

【0020】前記共重合体のけん化度（（メタ）アクリル酸エステル成分が（メタ）アクリル酸塩成分に変化した割合）は、通常5～10モル%、好ましくは10～30モル%である。けん化度が僅かであると、組成物における反発弾性が低下するし、一方、けん化を過度に行うと柔軟性が顕著に改善されず、また樹脂の熔融粘度が高くなり組成物の流れ性が悪くなるため、上記の如きけん化度に調整するのが望ましい。このようなエチレン・（メタ）アクリル酸エステル共重合体のけん化物としては、230℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.01～20g/10分、とくに0.1～10g/10分のものを使用するのが好ましい。

【0021】前記共重合体をけん化するには、共重合体と苛性アルカリとを高温、例えば120～200℃の如き条件で反応させればよい。けん化反応に際し、苛性アルカリは、水あるいは水と低級アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等との混合溶媒に溶解させて用いるのがよい。使用する苛性アルカリの種類によって、リチウム、ナトリウム、カリウムなどのイオンを有するけん化物が得られるが、とくにリチウム又はナトリウムイオンのけん化物を使用するのがよい。

【0022】エチレン共重合体アイオノマー（B）の一部として、前記エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体のけん化物と共に、エチレンと不飽和カルボン酸のランダム共重合体、あるいはエチレン、不飽和カルボン酸及

6

び他の共重合可能な単量体のランダム共重合体のアイオノマーを用いることができる。該ランダム共重合体における不飽和カルボン酸の重合割合は通常5～35重量%、好ましくは10～30重量%、一層好ましくは13～25重量%であり、他の共重合可能な単量体の重合割合は通常0～40重量%、好ましくは0～25重量%、一層好ましくは0～5重量%である。ここに不飽和カルボン酸の好適例は、アクリル酸またはメタクリル酸であり、他の共重合可能な単量体の好適例としては、（メタ）アクリル酸エステルであり、既に例示した前述のものから選ぶことができる。

【0023】このようなアイオノマーにおける金属イオンとしてはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、鉛、錫、亜鉛、アルミニウムなどであり、とくにリチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛及びこれらの2種以上の組合せが好ましい。金属イオンによる中和度は通常5～100%、好ましくは20～80%である。上記アイオノマーとしてはまた190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが0.01～20g/10分、とくに0.1～10g/10分のもので使用するのがよい。

【0024】「エポキシ化合物」本発明において使用できるエポキシ基含有化合物（C）としては、エチレン共重合体アイオノマー（B）のカルボキシル基と反応し得るエポキシ基を有する化合物であり、例えばエポキシ化大豆油の如きエポキシ化油、エポキシ化天然ゴム、エポキシ化ポリブタジエンの如きエポキシ化エラストマー、エチレンとエポキシ基含有単量体との共重合体を挙げることができる。上記エチレンとエポキシ基含有単量体の共重合体には他の共重合可能な単量体が共重合されていてもよい。

【0025】エポキシ基含有単量体の代表例は、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル、ビニルグリシジルエーテルである。また他の共重合可能な単量体としては、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルのような不飽和カルボン酸エステル、酢酸ビニルのようなビニルエステル、一酸化炭素、二酸化硫黄、アルキルビニルエーテルなどである。アクリル酸エステルやメタクリル酸エステルの具体例としては、既に例示したものを挙げる事ができる。

【0026】前記共重合体におけるエポキシ基含有単量体の重合割合は、通常1～25重量%、好ましくは1～20重量%、より好ましくは1～15重量%であり、他の共重合可能な単量体の重合割合は、通常0～50重量%、好ましくは0～35重量%、より好ましくは0～30重量%である。

【0027】好適な前記共重合体の例は、エチレン、アクリル酸グリシジル、エチレン、アクリル酸メチル、アクリル酸グリシジル、エチレン、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸グリシジル、エチレン、メタクリル酸グリ

10

20

30

40

50

ジシジル、エチレン/アクリル酸メチル、メタクリル酸グリシジル、エチレン/アクリル酸n-ブチル、メタクリル酸グリシジル、エチレン/酢酸ビニル、メタクリル酸グリシジルなどのランダム共重合体である。このような共重合体として、190℃、2160g荷重におけるメルトフローレートが、0.1~30g/10分、とくに1~25g/10分のもを用いるのがよい。

【0028】「組成物」(A)、(B)、(C)各成分の使用割合はそれぞれの重合体組成や目的とする性状によっても異なるが、熱可塑性エラストマー(A)20~90重量部、好ましくは40~80重量部に対し、エチレン共重合体アイオノマー80~10重量部、好ましくは60~20重量部である。また(A)と(B)の合計量100重量部に対し、エポキシ基含有化合物(C)が1~20重量部、好ましくは1~10重量部である。

【0029】上記した一連のエチレンのランダム共重合体は全て高温、高圧下のラジカル重合によって容易に得ることができる。これらの製法はすでに広く知られている。

【0030】本発明における熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じ、酸化防止剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料、染料、ワックス等の添加剤を配合することができる。無機充填剤又は顔料の例としては、酸化亜鉛、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、酸化チタン、ケイ酸鉛、タングステンカーバイドなどを挙げることができる。またワックスとして、炭化水素ワックス、ポリエチレンワックスの外、エチレンと極性ビニルモノマー、例えば酢酸ビニル、アクリル酸、アクリル酸エチル等との共重合ワックスを例示することができる。

【0031】「ゴルフボール」本発明の熱可塑性樹脂組成物は、スリーピースゴルフボールのセンター、ツーピースボールのコア、ワンピースボール、ゴルフボールカバーなどの材料として特に有用である。スリーピースゴルフボールは、センター、このセンター上に巻き付けられた弾性体の巻き糸及びその上のカバーからなっている

が、本発明の熱可塑性樹脂組成物はこのセンターとして有用である。この目的に、本発明の熱可塑性樹脂組成物をセンターに射出成形し、このセンターに、公知の弾性糸を所定の厚みに巻き付け、次いでハイミラン(商品名)アイオノマー或いはバラタゴム等の公知のカバー材料を、その上にこれを被覆するデインフル模様のカバーとして成形する。

【0032】ツーピースボールはコアとその上のカバーとからなっているが、この目的に本発明の熱可塑性樹脂組成物を先ずコアとして成形する。このコアを後退可能なピン上に支持して、射出金型のキャビティ内にインサートし、公知のカバー材料を射出してツーピースボールとする。

【0033】ワンピースゴルフボールは弾性体の巻き糸やカバーのない一体構造のボールであり、本発明の熱可塑性樹脂組成物をワンピースボールに成形することができる。この成形物は、勿論表面にデインフル模様を有していてもよい。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物をスリーピースボール、ツーピースボールのカバーとして用いることもできる。

【0034】

【発明の効果】本発明の熱可塑性樹脂組成物は柔軟性、反発弾性に優れている。従ってスリーピースゴルフボールのセンター、ツーピースボールのコア、ワンピースボール、ゴルフボールカバーなどの材料として優れており、耐久性ボールコントロール、打球感、反発弾性、初速の優れたゴルフボールを製造することができる。本発明の樹脂組成物はまた耐傷性、耐熱性、耐油性、加工性等にも優れており、自動車内外装材、電線、建材、電気製品、日用品等にも広く利用することができる。

【0035】

【実施例】まず本発明の組成物を調製するために使用した原料は表1の通りである。

【0036】

【表1】

原料名	組成または商品名	硬度 Shore A (23℃)	MFR g/10分
熱可塑性エラストマー	東レデュポン ハイトレル 8122	26	5.5
エチレン共重合体アイオノマー	エチレン・メタクリル酸 (組成 80/20wt%)	72	0.9
エチレン3元共重合体アイオノマー	共重合体の60モル%ナトリウム中和物 エチレン・メタクリル酸・アクリル酸イソブチル (組成 74/4/22wt%) 3元共重合体の100モル%ナトリウム中和物	33	1.4
ケン化物	エチレン・アクリル酸エチル (組成 75/25wt%) 共重合体の20モル%ケン化物	29	0.3
エポキシ化3元共重合体	エチレン・アクリル酸 n-ブチル・メタクリル酸グリシジル (組成 66.8/28/15.4wt%) 3元共重合体	-	12.0
ワックスA	エチレン・アクリル酸 (組成 84.6/15.4wt%) 共重合体	11	軟化点 92℃
酸化亜鉛 ZnO	堺化学社製 3号特性 41014	-	-
酸化チタン TiO ₂	石原産業社製 TIPAQUE CR80 ルテル型	-	-

【0037】また樹脂組成物及び原料の試験方法は以下の方法によった。

(1) MFR: 東洋精機製作所製試験機を用い、樹脂単独のMFRの場合は190℃、2160gの荷重、配合組成物のMFRは220℃、10.0kgの荷重で測定した。

(2) 比重: 東洋精機製作所製自動比重計を用い、20℃、相対湿度50%で測定した (JISK6301)。

(3) 硬度: ショアーA硬度計 (Zwick GmbH & Co. 製) を用い23℃で測定した (ASTM D2240)。

(4) 曲げ剛性率: 東洋精機製作所製オルゼン式曲げ剛性測定機を使用して23℃で測定した (ASTM D747)。

*

* (5) 反発弾性: (株) 上島製作所製反発弾性試験機 (振り子型) を使用して23℃で測定した。

【0038】実施例1~4

30mmφ2軸押出機 (池貝鉄工 (株) 製) を用いて表2に示した配合割合で表1に示した熱可塑性エラストマー、エチレン共重合体アイオノマー、エポキシ化3元共重合体、ワックスA、酸化亜鉛及び酸化チタンの配合系にけん化物を加え、樹脂温度200℃、押出量4.0kg/hrでメルトブレンドし、得られた樹脂組成物の物性を評価した。結果を表2に示した。高反発弾性 (65以上) で硬度 Shore D50以下、曲げ剛性率100以下の柔軟な物性を示している。

【0039】

【表2】

		実 施 例			
		1	2	3	4
配 合 組 成	熱可塑性エステルエラストマー	46.0	46.0	35.3	25.1
	エチレン共重合体アイオノマー	26.5	20.1	33.5	33.5
	ケン化物	7.0	13.4	9.2	18.4
	エポキシ化3元共重合体	3.0	3.0	3.0	3.0
	ワックスA	3.0	3.0	3.0	3.0
	酸化亜鉛	10.5	10.5	12.0	13.0
	酸化チタン	4.0	4.0	4.0	4.0
物 性	MFR (g/10分)	2.7	2.4	1.6	0.6
	比 重	1.13	1.14	1.13	1.08
	硬 度 (ジョアード)	42	40	46	48
	曲げ剛性 (MPa)	50	46	92	96
	反発弾性率 (%)	72	72	69	65

【0040】比較例1

実施例1及び2で使用した配合組成からケン化物を除いた以外は表1の材料を使用して実施例と同様の方法で混練を行い得られた樹脂組成物の物性を評価した。結果を表3に示した。実施例1及び2に比較して硬度及び曲げ剛性率が上がっている。

【0041】比較例2

*実施例2の配合組成のケン化物の代わりに柔軟なエチレン3元共重合体アイオノマーを使用する以外は実施例2の操作を行い、得られた物性を表3に示した。実施例2に比較して反発弾性は低下し硬度及び曲げ剛性率とも高くなっている。

【0042】

*30 【表3】

		比較例	
		1	2
配 合 組 成 物 性	熱可塑性エステル エラストマー	46.0	46.0
	エチレン共重合体 アイオノマー	33.5	20.1
	エチレン3元共重 合体アイオノマー	-	13.4
	ケン化物	-	-
	エポキシ化3元共 重合体	3.0	3.0
	ワックスA	4.0	3.0
	酸化亜鉛	9.5	10.5
	酸化チタン	4.0	4.0
	MFR (g/10分)	4.8	5.9
	比 重	1.11	1.13
物 性	硬 度 (ジョア-D)	44	43
	曲げ剛性 (MPa)	76	50
	反発弾性率 (%)	71	61

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

//(C08L 67/02

23:26

63:00)

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所